

SUR LA BUTYLATION DU PARAXYLÈNE

---

SUR QUELQUES CÉTONES AROMATIQUES MIXTES

---

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences

DE

L'UNIVERSITÉ DE BALE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

HENRY BOURRY

de ZÜRICH (Suisse)

---

MULHOUSE

Imprimerie Veuve Bader & C<sup>ie</sup>

—  
1896



SUR LA BUTYLATION DU PARAXYLÈNE

---

SUR QUELQUES CÉTONES AROMATIQUES MIXTES

---

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences

DE

L'UNIVERSITÉ DE BALE

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PAR

HENRY BOURRY

de ZURICH (Suisse)

---

MULHOUSE

Imprimerie Veuve Bader & C<sup>ie</sup>

---

1896



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

A MES CHERS PARENTS



Le présent travail fut exécuté au laboratoire de l'Ecole de chimie de Mulhouse, sous la direction de M. E. NÆLTING.

Qu'il me soit permis d'exprimer, à cet endroit, à mon cher maître, ma profonde reconnaissance et mes plus sincères remerciements pour l'intérêt qu'il m'a toujours porté.

---



## INTRODUCTION.

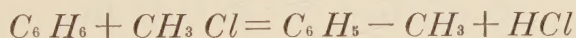
---

Friedel et Crafts ont trouvé, en l'année 1877, que les chlorures d'alcools, les chlorures d'acides et plusieurs chlorures, soit de radicaux carbonés, soit de métalloïdes, réagissent sur les carbures aromatiques en présence du chlorure d'aluminium, et donnent des carbures, des acétones, des combinaisons organo-métalliques correspondantes.

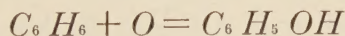
Ils ont, en outre, étudié une série de réactions qui consistent, en somme, dans la fixation sur la benzine, ou sur ses homologues, de divers corps simples, radicaux ou anhydrides d'acides.

Elles se distinguent des premières en ce que celles-ci donnent lieu à une substitution : un ou plusieurs atomes d'hydrogène de la benzine, ou, en général, de l'hydrocarbure aromatique, étant remplacé par le radical ou le corps simple qui était uni au chlore, tandis que celui-ci se combine à l'hydrogène déplacé.

Pour les exprimer, on arrive à une équation de la forme



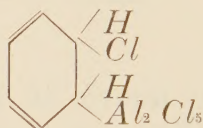
tandis que les autres, à ne prendre que le résultat final, peuvent se formuler :



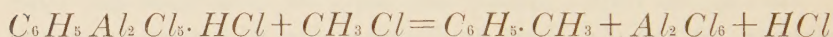
Elles consistent donc en la fixation directe du corps simple.

Enfin, ils ont examiné l'action décomposante qu'exerce le chlorure d'aluminium sur les hydrocarbures complexes.

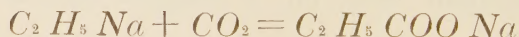
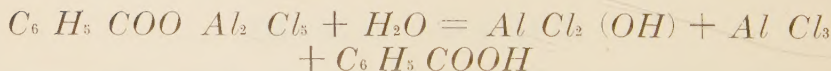
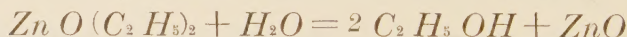
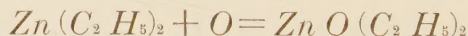
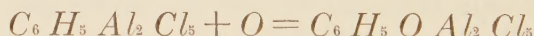
L'action du chlorure d'aluminium, dans ces synthèses, malgré toutes les recherches, n'est pas encore bien éclaircie; Friedel et Crafts admettent que le chlorure d'aluminium et la benzine forment la combinaison :



sans dégagement d'acide chlorhydrique. Ce dérivé, alors, en présence du chlorure du radical alcoolique, se décompose pour former l'hydrocarbure ; le chlorure d'aluminium est régénéré et il se dégage du gaz chlorhydrique :



On considère donc, ordinairement, ces combinaisons du chlorure d'aluminium avec les carbures aromatiques comme des combinaisons organo-métalliques; elles montrent, dans bien des réactions, des ressemblances frappantes avec les dérivés alkylés du zinc, comme le montrent les réactions suivantes :



Pour ce qui concerne les hydrocarbures, le thiophène réagit comme le benzène et ses homologues, souvent aussi

la naphthaline ; les hydrocarbures compliqués, comme l'an-thracène et le phénanthiène réagissent d'une façon très complexe.

Quant aux dérivés halogénés organiques, les chlorures et les bromures réagissent très facilement ; les iodures, par contre, très mal, car il se forme de l'acide iodhydrique qui empêche la réaction, et les fluorures ne sont pas étudiées jusqu'à présent.

Friedel et Crafts ont fait réagir, sur les hydrocarbures, une série de chlorures et bromures.

Le benzène donne, en présence du chlorure d'aluminium, avec le chlorure d'amyle, l'amylobenzène ; avec le bromure d'éthyle, l'éthylbenzène.

Le chlorure de méthyle peut remplacer jusqu'à six atomes d'hydrogène dans la molécule de benzène, et on obtient toute la série des benzènes méthylés jusqu'à l'hexaméthylbenzène.

La même réaction a lieu quand les dérivés des alcools de la série grasse sont remplacés par des dérivés de la série aromatique substitués dans la chaîne latérale ; ainsi, le chlorure de benzyle réagit avec le benzène, en présence du chlorure d'aluminium, pour donner le diphenylméthane ; le bromure de stilbène et le benzène donnent le tétraphénylméthane.

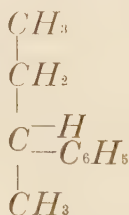
Les chlorures des acides réagissent encore avec plus de facilité que les halogènes alkylés. Ainsi, le chlorure d'acéthyde donne, avec le benzène, le méthylbenzoyle ou acétophénone ; le chlorure de benzoyle et le benzène donnent la benzophénone. Le phosgène donne, suivant les conditions, le chlorure de benzoyle ou la benzophénone.

Les groupes acides dans la molécule du dérivé halogéné (si toutefois ils ne décomposent pas le chlorure d'aluminium)

facilitent quelquefois la réaction ; ainsi, le chlorure de pikrine réagit mieux que le chloroforme, les *m* et *o* chlorures de benzyle aussi bien que le chlorure de benzyle. Avec des combinaisons polyhalogénées, la réaction ne marche jamais normalement et les halogènes alkylés non saturés ne donnent jamais le produit cherché.

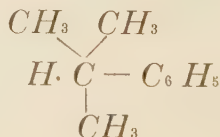
Il n'en est pas de même pour les molécules de l'hydrocarbure ; si on y introduit des groupes acides, la synthèse marche ou très mal ou pas du tout. Par exemple, le nitrobenzène, le benzène chloré et l'acide benzoïque ne réagissent pas ; la bensaldehyde très mal. Quant aux phénols, c'est différent : ils réagissent très facilement, mieux encore si on les éthérifie.

Si les chlorures organiques ont une chaîne latérale plus ou moins complexe, et qu'on les fasse agir sur des hydrocarbures en présence de chlorure d'aluminium, la chaîne se transforme. Ainsi le chlorure de propyle normal est transformé en chlorure d'isopropyle par le chlorure d'aluminium ; de même, le chlorure de butyle normal donne :

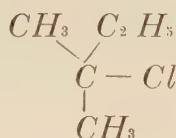
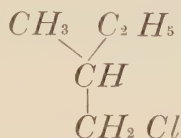
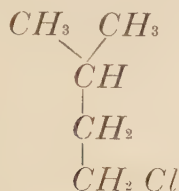


c'est-à-dire le butylbenzène secondaire.

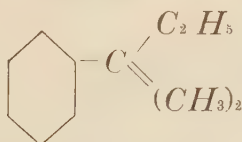
Le chlorure de l'isobutyle donne, de même que le chlorure de butyle tertiaire, le butylbenzène tertiaire :



La transformation des chlorures d'amyle est encore plus extraordinaire; les trois chlorures :



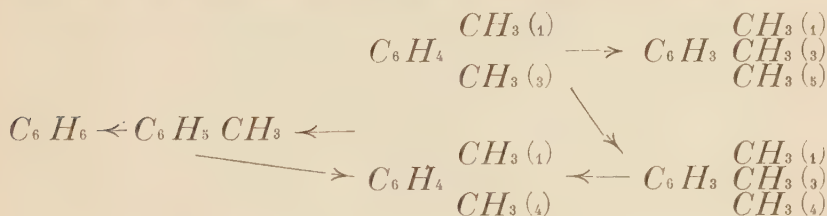
donnent, les trois, le même amylbenzène tertiaire.



La même décomposition a lieu quand le chlorure d'aluminium réagit sur les hydrocarbures ayant une chaîne latérale.

Ainsi, le toluène donne, avec le chlorure d'aluminium, d'un côté du benzène, de l'autre du métaxylène et un peu de paraxylène.

Quant au métaxylène, il donne du toluène et du benzène ainsi que du paraxylène, du pseudocumène et du mésitylène.



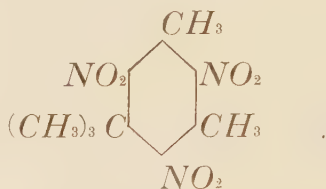
Le paraxylène ne peut se former que du toluène ou du pseudocumène, mais pas par transformation du métaxylène.

Cette synthèse si intéressante de Friedel et Crafts, a eu, il y a quelques années, une grande application industrielle: celle du musc artificiel.

En faisant réagir le chlorure de l'isobutyle ou du butyle tertiaire sur le toluène ou le métaxylène en présence de

chlorure d'aluminium, on obtient le métabutyltoluène ou le butylmétaxylène tertiaire.

Ces dérivés, fortement nitrés, donnent un trinitro qui n'est autre que le musc artificiel.



Nous nous sommes demandé si, en traitant le paraxylène par le chlorure de butyle, en présence de chlorure d'aluminium, et en nitrant ensuite le dérivé obtenu, nous n'obtiendrions pas un trinitrobutylparaxylène ayant une odeur de musc.

Il n'en a, malheureusement, pas été ainsi ; la réaction qui a lieu est très complexe, comme nous allons le voir par le travail suivant.

---

## Action du chlorure de butyle tertiaire sur le paraxylène, en présence de chlorure d'aluminium.

---

### Essai A.

On mélange 100 gr. de paraxylène pur et 2 gr. de chlorure d'aluminium, et on introduit peu à peu 50 gr. de chlorure de butyle tertiaire. On abandonne le tout à la température ordinaire. Le jour suivant, on introduit à nouveau 2 gr. de chlorure d'aluminium. Le mélange reste, en tout, 5 jours à température ambiante. Puis on verse dans l'eau, on lave avec de l'eau légèrement acidulée (pour mieux séparer les couches ajouter un peu d'éther), décante, sèche et distille ensuite au bain-marie, puis à feu nu.

Cet essai a donné les fractions :

|    |         |          |      |     |
|----|---------|----------|------|-----|
| 1° | jusqu'à | 100°     | 50,0 | gr. |
| 2° | de      | 140-160° | 19,2 | »   |
| 3° | »       | 160-180° | 3,7  | »   |
| 4° | »       | 180-230° | 3,1  | »   |
| 5° | »       | 230-280° | 1,8  | »   |
| 6° | »       | résidu   | —    |     |

### Essai B.

On chauffe au bain-marie 100 gr. de paraxylène pur avec 2 gr. de chlorure d'aluminium et on y ajoute peu à peu 50 gr. de chlorure de butyle tertiaire. On chauffe pendant deux heures. Le dégagement d'acide chlorhydrique n'avait pas encore cessé. On continue comme précédemment.

On obtient les fractions :

*Première distillation :*

|    |               |           |          |
|----|---------------|-----------|----------|
| 1° | bain-marie    |           |          |
| 2° | au-dessous de | 100°      | 11,4 gr. |
| 3° | de            | 100-140°  | 16,3 »   |
| 4° | »             | 140-150°  | 43,6 »   |
| 5° | »             | 150-160°  | 14,5 »   |
| 6° | »             | 160-180°  | 6,6 »    |
| 7° | »             | 180-200°  | 4,2 »    |
| 8° | »             | 200-245°  | 9,7 »    |
| 9° | »             | au-dessus | 13,1 »   |

*Deuxième distillation :*

|          |          |
|----------|----------|
| 100-140° | 32,7 gr. |
| 140-150° | 18,7 »   |
| 150-160° | 4,9 »    |
| 160-180° | 4,7 »    |
| 180-200° | 3,7 »    |

**Essai C.**

100 gr. de paraxylène et 2 gr. de chlorure d'aluminium sont introduits dans un mélange réfrigérant, puis on laisse couler lentement 50 gr. de chlorure de butyle tertiaire. Au commencement, le paraxylène s'étant congelé, il n'y eut pas de réaction, mais peu à peu la masse solide s'est dissoute et il y eut dégagement de gaz chlorhydrique à — 15°. Le mélange resta environ 90 heures au-dessous de 0°. On opère ensuite comme pour l'essai A.

Fractions :

|    |         |          |          |
|----|---------|----------|----------|
| 1° | jusqu'à | 120°     | 25,4 gr. |
| 2° | de      | 120-140° | 6,5 »    |
| 3° | »       | 140-160° | 6,2 »    |

|                 |                    |     |                |
|-----------------|--------------------|-----|----------------|
| 3 <sup>oa</sup> | au-dessous de 160° | 2,1 | » <sup>1</sup> |
| 4°              | de 160-200°        | 2,0 | »              |
| 5°              | » 200-250°         | 9,8 | »              |
| 6°              | » résidu           | —   |                |

#### Essai D.

On chauffe, au bain-marie, 100 gr. de paraxylène avec 20 gr. de chlorure d'aluminium et on y introduit, dans l'espace d'une heure et demie, 50 gr. de chlorure de butyle tertiaire. Au bout de trois heures, le dégagement d'acide chlorhydrique avait cessé; la solution obtenue était brun foncé.

Cet essai a donné les fractions :

|    |             |          |
|----|-------------|----------|
| 1° | de 100-130° | 13,6 gr. |
| 2° | » 130-150°  | 34,9 »   |
| 3° | » 150-190°  | 7,2 »    |
| 4° | » 190-250°  | 4,8 »    |
| 5° | » résidu    | 34 »     |

#### Essai E.

100 gr. de paraxylène et 50 gr. de chlorure de butyle tertiaire sont traités par 6 gr. de chlorure d'aluminium. On chauffe 6 heures au bain-marie, puis on laisse douze heures à froid; on extrait, lave, sèche et fractionne.

On obtient :

|    |              |         |
|----|--------------|---------|
| 1° | jusqu'à 100° | 5,6 gr. |
| 2° | de 100-150°  | 30,0 »  |
| 3° | » 150-180°   | 10,7 »  |
| 4° | » 180-230°   | 12,7 »  |
| 5° | » 230-290°   | 5,8 »   |
| 6° | » résidu     | —       |

---

<sup>1</sup> La distillation avait été interrompue.

Pour régénérer le paraxylène, on réunit les fractions entre 120 et 140° de tous les essais, on redistille en trois fractions :

|               |          |
|---------------|----------|
| au-dessous de | 132°     |
| de            | 132-140° |
| au-dessus de  | 140°     |

On met la fraction 132-140° dans un mélange réfrigérant pour congeler le paraxylène, on décante et filtre au-dessous de 0°. Le paraxylène, redevenu liquide, est redistillé et fractionné.

Quant aux autres fractions obtenues dans ces différents essais, on les redistille chacune, avec l'appareil Lebel, un certain nombre de fois et on obtient, finalement, les fractions suivantes :

|                 |          |
|-----------------|----------|
| 1° jusqu'à      | 105°     |
| 2° de           | 105-120° |
| 3° »            | 120-134° |
| 4° »            | 134-142° |
| 5° »            | 142-160° |
| 6° »            | 160-180° |
| 7° »            | 180-190° |
| 8° »            | 190-210° |
| 9° au dessus de | 210°     |

---

### Etude de ces fractions.

---

Ces différents essais nous montrent que la réaction ne se passe pas normalement, mais qu'elle est très complexe. Il se forme, par suite de l'action décomposante du chlorure

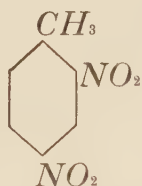
d'aluminium, une série d'hydrocarbures que nous avons essayé d'identifier.

Dans la fraction au-dessous de  $105^{\circ}$ , la présence du benzène n'a pu être démontrée. Après avoir été refractionnée avec l'appareil Lebel, une partie ayant un point d'ébullition de  $70-85^{\circ}$  fut nitrée puis réduite.

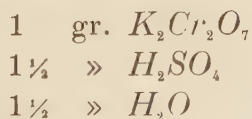
Un essai avec le chlorure de chaux n'a donné aucune coloration; une autre partie diazotée et copulée avec du sel R n'a donné aucun résultat.

La fraction  $105-120^{\circ}$  a été, de même, refractionnée, la partie passant entre  $108-113^{\circ}$  fut nitrée. A cet effet, on verse peu à peu la fraction dans l'acide azotique fumant, sans refroidir, jusqu'à ce qu'il se forme des gouttelettes d'huile; puis, on laisse refroidir et ajoute le même volume d'acide sulfurique fumant. On chauffe alors, au bouillon, une demi-heure, puis on verse dans de l'eau à  $0^{\circ}$  et cristallise du sulfure de carbone.

On obtient un corps de *FP*  $70^{\circ}$  correspondant au dinitrotoluène.



Une autre partie de cette même fraction fut oxydée avec



On chauffe au bain-marie deux jours environ. Pour séparer des acides nitrés, je chauffe encore avec de l'acide chlorhydrique additionné d'une petite quantité d'étain; les acides

nitrés se réduisent et sont alors solubles dans l'acide chlorhydrique dilué.

J'obtiens un corps de *FP* 120°, correspondant à celui de l'acide benzoïque.

Il s'est donc formé du toluène.

---

### Recherche de l'éthylbenzène et des xylènes. <sup>1</sup>

---

5 gr. de la fraction 134-142° sont mélangés avec 50 gr. de brome sec qui contient 1 % d'iode. On laisse dix heures à la température ordinaire ; il se dégage de l'acide bromhydrique en grande quantité et, peu à peu, le mélange devient solide. On traite alors la masse par de la potasse caustique aqueuse pour éliminer l'excès de brome, on sèche le dérivé bromé et le traite par de la ligroïne (ayant un point d'ébullition de 80-90°), jusqu'à ce que le résidu ait un point de fusion supérieur à 240°. On évapore alors la solution de ligroïne, il se précipite encore du tétrabromxylène. Les dernières eaux-mères peuvent contenir la dibrométhylbenzène.

On évapore à sec et on mélange le dérivé bromé avec 4-5 fois la quantité de brome et une trace de chlorure d'aluminium ; il se dégage de l'acide bromhydrique et la masse devient sirupeuse. Après douze heures, on traite par de la potasse caustique diluée, puis on lave à l'eau et cristallise de la ligroïne le pentabrométhylbenzène.

---

<sup>1</sup> *Comptes rendus* 101, p. 1218 et 114, p. 1110. — *Ber.* XIX. R. 42. et XXIV, p. 1955.

L'éthylbenzène n'a pu être isolé ; il ne s'est formé que des bromxylènes. Pensant alors que l'éthylbenzène se trouverait peut-être dans une fraction inférieure, j'ai refait la même séparation avec la fraction 125-135°, mais sans me permettre de démontrer la présence de l'éthylbenzène.

---

### Séparation des xylènes.

---

La séparation des xylènes a été faite d'après la méthode de Crafts.<sup>1</sup>

10 gr. de la fraction 134-142° sont mélangés avec 35 gr. d'acide sulfurique concentré et chauffés à 120°, en tube scellé, pendant une heure, en remuant de temps en temps. Les hydrocarbures se dissolvent. (Le même résultat peut être obtenu en chauffant une demi-heure au bain-marie, en remuant énergiquement). On ajoute alors 35 gr. d'acide chlorhydrique dilué avec une quantité égale d'eau et chauffe à 122° pendant 20 heures. Le métaxylène s'hydrolyse à cette température, tandis que les acides des orto- et paraxylènes restent en solution. J'ai obtenu ainsi 4,5 gr. de métaxylène.

La solution acide qui peut encore contenir les orto- et paraxylènes est chauffée 20 heures à 175°, en tube scellé ; les deux hydrocarbures s'hydrolysent, on les sépare, on les distille et on les dissout dans trois parties d'acide sulfurique. A la solution refroidie on ajoute le même volume d'acide chlorhydrique. De cette façon, l'acide sulfonique du para-

---

<sup>1</sup> *Comptes rendus* 114, p. 1110. — *Ber.* XXV, p. 312.

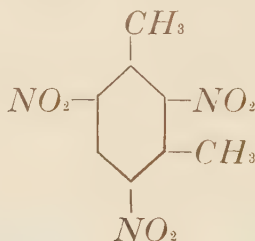
xylène cristallise en petites tablettes, on filtre sur de la laine de verre, lave avec de l'acide chlorhydrique concentré et sèche.

Obtenu : 5,5 gr. de paraxylène.

Il ne s'est donc pas formé d'ortoxylène.

Cette séparation fut refaite comme contrôle, mais sans donner d'ortoxylène.

Quant au métaxylène ainsi obtenu, on le nitre au bain-marie avec un mélange sulfo-nitrique. jusqu'à ce qu'une partie versée sur de la glace reste solide; on verse alors sur de la glace, filtre, lave et cristallise du benzène, le trinitro-métaxylène ayant le point de fusion de 176°.



Le paraxylène, étant le produit de départ, n'a besoin d'être identifié.

L'analyse du trinitrométaxylène donne :

- I. 0,141 gr. de substance ont donné 22,8  $\text{cm}^3$  cubes d'azote, à la température de 24° et à 750  $\text{mm}$  de pression ;
- II. 0,150 gr. de substance ont donné, à la température de 22° et sous 748  $\text{mm}$  de pression, 16,8  $\text{cm}^3$  cubes d'azote.

| Calculé : | Trouvé :   |
|-----------|------------|
| N 17,43 % | I 17,88 %  |
|           | II 17,83 % |

Des fractions comprises entre 140° et 210° il nous a été permis d'isoler le butylbenzène et le butylmétaxylène.

## Recherche du butylbenzène.

---

On mélange les deux fractions 142-160° et 160-180° et on les refractionne au Lebel pour recueillir la fraction 150-170°. C'est dans cette fraction que doit se trouver le butylbenzène; pour l'isoler on sulfone 1 partie de cette fraction avec 4 parties d'acide sulfurique concentré, qui contient 5-10 % d'acide fumant (25 %  $SO_3$ ). On remue alors à froid jusqu'à ce que l'hydrocarbure soit dissout, on chauffe ensuite légèrement au bain-marie pendant un quart d'heure environ. On dilue avec de l'eau et neutralise à froid avec de la soude.

On concentre la solution et traite par du chlorure de barium. Le sel de barium de l'acide sulfonique précipite peu à peu, on le filtre et le sèche. On broie ensuite, dans un mortier, ce sel avec du pentachlorure de phosphore; par cette opération, la masse devient huileuse, puis peu à peu pâteuse. On reprend alors le sulfochlorure par de l'ammoniaque alcoolique et chauffe, pendant un quart d'heure, au bain-marie; puis on évapore pour concentrer la solution. La sulfamide précipite alors, on la recristallise plusieurs fois de l'alcool, elle montre le point de fusion 135-136°. Une autre partie, insoluble dans l'alcool, montre le *FP* 160-162°.

Le point de fusion 135-136° correspond avec celui de la sulfamide de butylbenzène.

L'analyse a donné :

- I. 0,168 gr. de substance ont donné 10,3  $c/m$  cubes d'azote à 22° et 750  $m/m$  de pression ;
- II. 0,138 gr. de substance ont donné 8,6  $c/m$  cubes d'azote à 22° et 744  $m/m$  de pression.

| Calculé : | Trouvé :  |
|-----------|-----------|
| N 6,57 %  | I 6,85 %  |
|           | II 6,89 % |

Quant au corps ayant le point de fusion 160-162°, il nous a été impossible de l'identifier, par suite du manque de substance.

Les fractions 170-180° et 180-190° furent, de même, sulfonées et transformées en sulfamides d'après la méthode précédente, mais la présence du butyltoluène n'a pu être révélée.

Enfin, dans la fraction 190-210°, le butylmétaxylène a pu être isolé sous forme de trinitro, c'est-à-dire sous forme de musc artificiel.

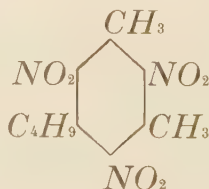
Une partie fut nitrée avec un mélange d'acides azotique et sulfurique fumants, d'abord à température ordinaire, puis on chauffe, pendant 20 heures environ, au bain-marie. On verse alors sur de la glace, il se forme une huile qui, peu à peu, devient pâteuse, ayant fortement l'odeur de musc et qui cristallise de l'alcool en longues aiguilles de *FP* 109-110°, ce qui est le point de fusion du trinitrobutylmétaxylène.

L'analyse a donné :

0,150 gr. de substance ont donné, à la température de 25° et sous 745 <sup>m</sup>/<sub>m</sub> de pression, 19,8 <sup>c</sup>/<sub>m</sub> cubes d'azote.

| Calculé : | Trouvé : |
|-----------|----------|
| N 14,14 % | 14,34 %  |

ce qui correspond à la formule ;

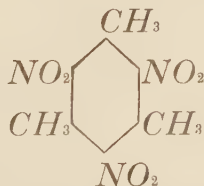


## Action du chlorure d'aluminium sur le paraxylène.

Comme dans les fractions de 170 à 190°, il nous a été impossible d'isoler aucun produit de décomposition; nous nous sommes demandé si, en traitant le paraxylène seul par le chlorure d'aluminium, nous ne serions pas plus heureux.

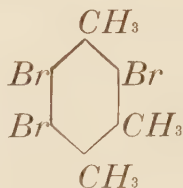
Dans ce but, on traite 80 gr. de paraxylène pur par 6 gr. de chlorure d'aluminium, au bain-marie, pendant 8 heures environ, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de gaz chlorhydrique. On verse alors dans l'eau, lave avec de l'eau acidulée, sépare, puis on sèche et fractionne.

Nous ne nous sommes occupés que de la fraction 150-170° (qui est la plus abondante). Après l'avoir refractionnée plusieurs fois avec l'appareil Lebel, on la nitre avec parties égales d'acides nitrique et sulfurique, tous les deux fumants, d'abord à température ordinaire puis au bain-marie, jusqu'à ce qu'un échantillon versé sur de la glace devienne solide. On verse alors le tout dans de l'eau glacée, filtre et cristallise le précipité de la benzine. On obtient de longues aiguilles ayant le *FP* 231°, ce qui est le point de fusion du trinitromésitylène



Dans un autre essai, on traite 5 gr. de la même fraction avec 50 gr. de brome sec (ajouter ½ gr. d'iode). On laisse à froid quelques heures. La masse alors est devenue solide, on la reprend par de la potasse caustique diluée, pour éliminer l'excès de brome. Le résidu est filtré et cristallisé de

l'alcool. On obtient de magnifiques aiguilles de *FP* 234°, ce qui correspond au point de fusion du tribromcumène



## CONCLUSIONS.

---

Le paraxylène ne se laisse pas butyler en présence de chlorure d'aluminium, ni à basse température, ni à la température ordinaire, ni même à une température élevée.

La réaction qui se passe est une réaction de décomposition et les produits isolés sont les suivants :

le toluène,  
le métaxylène,  
le butylbenzène,  
et le butylmétaxylène.

On peut donc ajouter aux produits formés dans la réaction, le benzène et le butyltoluène, bien que ces deux hydrocarbures n'aient pu être identifiés.

Les fractions au delà de 210° n'ont pas été étudiées.

---

*PS.* — Nous avons cru pouvoir obtenir le butylparaxylène indirectement, en traitant le bromhydrate de paraxylidine par l'alcool butylique tertiaire, dans un tube scellé, à une température très élevée et en éliminant ensuite le groupe  $\text{NH}_2$ , mais là encore nos essais ont été infructueux.

---

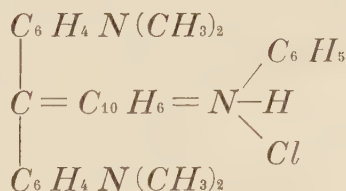
## SUR QUELQUES CÉTONES AROMATIQUES MIXTES.

Les dérivés du phénylnaphtylméthane ont été, jusqu'à présent, peu étudiés, bien que quelques-uns d'entre eux soient devenus très répandus dans le commerce.

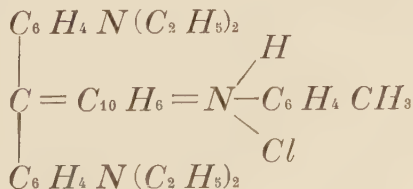
La préparation de colorants par la condensation de la cétone Michler avec des amines aromatiques en présence d'oxychlorure de phosphore, fut brevetée en 1883 par la « Badische Anilin- und Soda- Fabrik. »<sup>1</sup>

Parmi les plus importants de ces colorants, il y a le bleu Victoria, obtenu en condensant la cétone Michler avec la phényl- $\alpha$ -naphtylamine, et le bleu de nuit, obtenu de la tétraéthylidiamidobenzophénone avec la paratolyl- $\alpha$ -naphtylamine.

En 1889, Nathanson et Müller<sup>2</sup> ont étudié ces colorants et ils ont pu donner au bleu Victoria, avec certitude, la formule :



par suite, nous avons, pour le bleu de nuit :

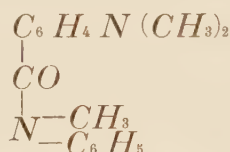


<sup>1</sup> DRP. 27789,

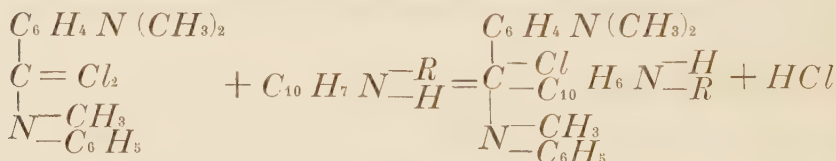
<sup>2</sup> Ber. XXII, p. 1875.

En 1887, la fabrique de matières colorantes « Vorm. Meister, Lucius et Brüning », à Höchst <sup>1</sup>, a décrit un procédé pour obtenir des cétones mixtes qui, condensées avec des amines secondaires et tertiaires, donnent facilement de nouveaux colorants.

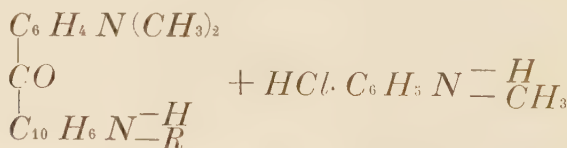
Ce brevet consiste en la préparation de la diméthylpara-amidobenzométhylanilide



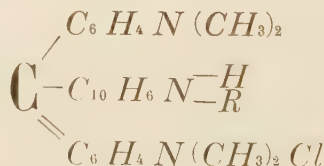
On transforme cette anilide en chlorure par l'oxychlorure de phosphore, qu'on condense avec des bases secondaires ou tertiaires; on saponifie alors l'auramine formée par de la potasse alcoolique ou un acide dilué, c'est-à-dire :



Cette auramine, alors saponifiée, donne :

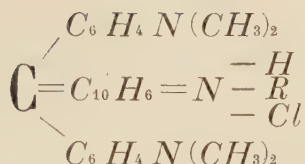


Cette cétone, condensée maintenant avec une molécule d'une amine aromatique, donne des colorants de la formule :



<sup>1</sup> DRP. N° 41751 et 44077.

ou bien :



Tout récemment, MM. Dreyfus et Serra ont employé cette méthode pour préparer quelques cétones aromatiques mixtes, et c'est cette même méthode qui m'a servi à préparer les cétones suivantes.

Avant de passer à l'étude des colorants et des cétones décrits dans le travail suivant, je tiens à parler de la préparation de la monométhyl- $\alpha$ -naphtylamine qui m'a servi à faire la plupart des condensations.

La préparation de la monométhyle- $\alpha$ -naphtylamine offre de plus grandes difficultés que celle de la monoéthyle-naphtylamine, vu que la méthylation de la naphtylamine ne marche pas aussi quantitativement que l'éthylation : on obtient toujours une grande quantité de diméthylnaphtylamine à côté de la monométhylnaphtylamine, et la séparation en est bien plus difficile.

Pour faire la monométhylnaphtylamine pure, on méthyle l'acétyl- $\alpha$ -naphtylamine et saponifie ensuite. Pour cela, on dissout l'acétyl- $\alpha$ -naphtylamine dans du toluène et ajoute, peu à peu, la quantité théorique de sodium métallique pour former le sel sodique, mais, même après une opération de plusieurs heures, on retrouve du sodium inaltéré. On ajoute à ce mélange la quantité nécessaire d'iodure de méthyle et chauffe doucement pour achever la réaction. La monoacétylméthylnaphtylamine est facilement soluble dans le toluène, on filtre et chasse la plus grande partie du toluène. Le résidu laisse cristalliser l'acétométhylnaphtylamine. On saponifie ensuite par la potasse amylique, à 50 %, par une

ébullition de plusieurs heures (24 environ) dans un ballon en cuivre. La base, isolée d'après les procédés habituels, distille entre 2-6° au-dessus de la naphtylamine.

Pour préparer la monométhyl- $\alpha$ -naphtylamine en plus grande quantité, on opère ainsi :

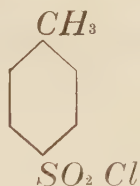
La naphtylamine est dissoute dans un excès de benzène, on y ajoute la quantité théorique de iodure de méthyle et on renferme le mélange dans une bouteille de champagne hermétiquement fermée. Au bout de 2 heures la réaction est presque terminée, à la température ordinaire. Le mélange chauffe même considérablement; il se forme une cristallisation. Après refroidissement (3-4 heures), on chasse le benzène et saponifie le contenu de la bouteille, à 50° environ, dans une capsule en porcelaine, avec de la potasse caustique très concentrée. L'iodure de potassium cristallise dans les eaux-mères après concentration et peut être régénéré. Le mélange des trois bases (naphtylamine, mono- et diméthyl- $\alpha$ -naphtylamine), qui surnage comme huile, est repris par un peu d'éther, séparé de la lessive alcaline et ensuite traité avec de l'acide sulfurique dilué.

La naphtylamine est précipitée, comme sulfate, presque quantitativement. On filtre, traite la solution aqueuse, qui contient les mono- et diméthylamine comme sulfates facilement solubles avec de la soude caustique. On obtient ainsi un mélange des deux bases, qu'on soumet à la distillation fractionnée. Ce qui passe, à partir de 3°, au-dessus du point d'ébullition de la naphtylamine, peut être considéré comme base monométhylée suffisamment pure. La fraction inférieure contient beaucoup de diméthyl-naphtylamine avec de la mono-, qui ne peuvent être séparées que par le dérivé acétylé. Dans ce but, on traite le mélange par un excès d'anhydride acétique en chauffant 4 heures sur un bain de

sable à l'ébullition. La dyméthylénaphtylamine reste inattaquée. Après refroidissement, on ajoute au produit de la réaction, avec précaution, de l'acide chlorhydrique assez concentré pour dissoudre le tout. On verse dans beaucoup d'eau ; l'acétylméthyl- $\alpha$ -naphtylamine se précipite à l'état cristallin, tandis que le chlorhydrate de la diméthyl- $\alpha$ -naphtylamine reste en solution. On filtre et saponifie le dérivé acétylé par la potasse amylique.

Pour obtenir la diméthyl- $\alpha$ -naphtylamine pure, il est plus avantageux d'opérer avec la méthode du sulfochlorure. On peut, avec cette méthode, séparer les amines presque quantitativement. Les amines primaires donnent, avec le sulfochlorure, un dérivé soluble dans l'alcali, tandis que le dérivé des amines secondaires y est insoluble : quant aux amines tertiaires, elles ne réagissent pas avec le sulfochlorure.

J'ai opéré avec le parasulfochlorure de toluène qu'on

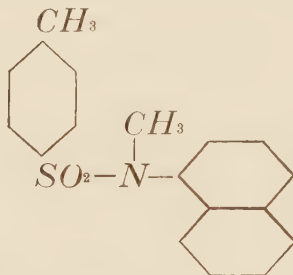


obtient dans la préparation de la saccharine.

Le mélange de mono- et diméthyl- $\alpha$ -naphtylamine est traité par le sulfochlorure solide, au bain-marie, pendant environ un quart d'heure, en solution alcaline. On extrait cette solution alcaline par l'éther, sépare le précipité qui se forme. On rend acide, filtre la liqueur aqueuse acide et on rend alcalin ; une huile se sépare, c'est la diméthyl- $\alpha$ -naphtylamine qu'on purifie par distillation.

Le précipité qui se forme est la naphtalide de l'acide paratoluènesulfonique, obtenu par l'action du sulfochlorure sur la monométhyl- $\alpha$ -naphtylamine, tandis que la diméthyl-naphtylamine ne réagit pas.

Cette naphthalide est cristalline, son point de fusion est de  $130^{\circ}$ .



Des essais de saponification furent faits en vue d'obtenir la monométhyl- $\alpha$ -naphtylamine, mais sans résultat: traitée avec l'acide chlorhydrique concentré, à  $150^{\circ}$ , puis à  $200^{\circ}$ , elle donne un produit de décomposition de *FP*  $145^{\circ}$ ; il est donc plutôt probable qu'il se forme une condensation.

---

### Condensation de la tétraméthyldiamidobenzophénone avec la monométhyl- $\alpha$ -naphtylamine.

---

10 gr. de tétraméthyldiamidobenzophénone finement pulvérisé et 6 gr. de monométhyl- $\alpha$ -naphtylamine sont mélangés dans un ballon bien sec; on ajoute au mélange, peu à peu, 8 gr. d'oxychlorure de phosphore.

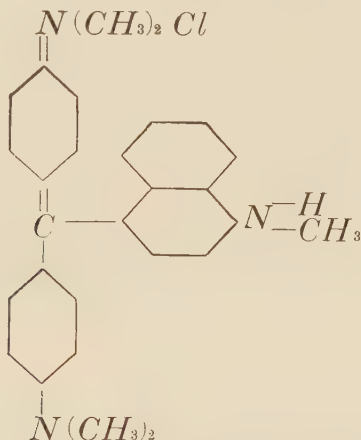
Il se forme aussitôt une réaction, la masse devient bleu-verdâtre et la température augmente sensiblement, mais baisse de nouveau après un certain temps.

On chauffe alors le tout au bain-marie pendant 2-3 heures, jusqu'à ce que le produit de la réaction soit devenu solide. On laisse refroidir et pulvérise aussitôt la cuite. On la traite par l'eau bouillante plusieurs fois, pour éliminer les dérivés du phosphore et aussi pour décomposer le colorant qui aurait

pu se former par l'action de l'oxychlorure de phosphore sur la cétone Michler. On filtre à chaud et laisse cristalliser.

On obtient ainsi une poudre cristalline verdâtre tirant sur coton mordancé au tannin, en bleu analogue au bleu Victoria.

Sa formule est, sans aucun doute



le pentaméthylparatriamidodiphénylnaphtylchlorméthane, ce qui est confirmé par l'analyse de la leucobase.

Ce colorant combure très mal, son analyse a donné :

- I. 0,193 gr. de substance ont donné 0,518 gr. d'acide carbonique et 0,124 gr. d'eau ;
- II. 0,232 gr. de substance ont donné 0,636 gr. d'acide carbonique et 0,152 gr. d'eau.
- III. 0,189 gr. de substance ont donné, à la température de 24° et à la pression de 745 m/m, 16 c/m cubes d'azote.

Calculé :

Trouvé :

C 75,76 %  
H 6,76 »  
N 9,47 »

I. 74,76 %  
6,89 »  
9,31 »

II. 73,21 %  
7,16 »

## Leucobase,

On dissout le colorant dans de l'acide acétique à chaud et on ajoute, peu à peu, de la poudre de zinc. La solution bleue devient peu à peu jaunâtre. On filtre l'excès de zinc et verse dans l'eau. On rend alcalin : la base se précipite sous forme de flocons grisâtres ; on filtre et lave avec de l'eau chaude. On reprend ce précipité une deuxième fois par l'eau à froid et extrait à l'éther, évapore l'excès de ce dissolvant et cristallise plusieurs fois de l'alcool absolu.

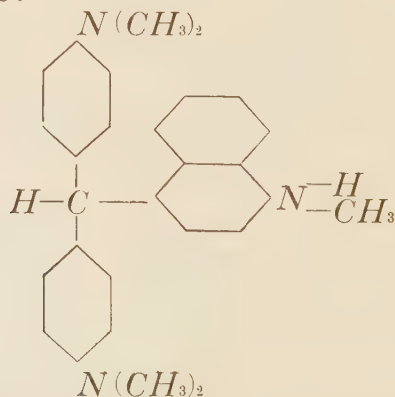
On obtient de magnifiques paillettes brillantes de *FP* 201-202°. Cette leucobase ne s'oxyde pas à l'air à température ordinaire, mais déjà au-dessous de 80° elle se recouvre d'une couche bleuâtre.

Oxydée en solution acétique par du bioxyde de plomb, elle donne un colorant bleu.

L'analyse a donné : 0,236 gr. de substance ont donné 0,709 gr. d'acide carbonique et 0,164 gr. d'eau.

|          | Calculé : | Trouvé : |
|----------|-----------|----------|
| <i>C</i> | 82,15 %   | 81,93 %  |
| <i>H</i> | 7,58 »    | 7,72 »   |

d'où sa formule :



le pentaméthylparatriamidodiphénylnaphthylméthane.

### **Condensation de la tétraéthylparadiamidobenzophénone avec la méthyl- $\alpha$ -naphtylamine.**

---

10 gr. de la cétone, 8 gr. d'oxychlorure de phosphore et 5 gr. de méthyl- $\alpha$ -naphtylamine sont mélangés à froid. On chauffe au bain-marie 3 heures, on reprend par l'eau bouillante et précipite le colorant par addition de sel marin. Il se précipite un colorant bleu, la couleur ressemble à celle du cuivre métallique, mais il ne cristallise pas, de même que sa leucobase. Il est très facilement soluble dans l'eau et teint, sur coton mordancé au tannin, en bleu.

---

### **Condensation de la tétraméthylldiamidobenzophénone avec la diméthyl- $\alpha$ -naphtylamine.**

---

10 gr. de cétone sont mélangés avec 7,5 gr. de diméthyl- $\alpha$ -naphtylamine, dans un petit ballon, on y ajoute 8 gr. d'oxychlorure de phosphore. Au commencement, il faut refroidir le ballon, pour éviter une réaction trop vive. Peu à peu la réaction se passe normalement et on chauffe alors pendant 2-3 heures au bain-marie, jusqu'à ce que la masse soit devenue solide. On traite ensuite la cuite par l'eau bouillante, filtre et laisse cristalliser le colorant formé.

Ce colorant, comme le pentaméthylparatriamidodiphénylnaphtylchlorméthane, est presque insoluble dans l'eau à froid ; il s'y dissout facilement à chaud et en recristallise quantitativement. Il tire, sur coton mordancé au tannin, en un beau bleu analogue aux précédents.

Le rendement de ces colorants est assez mauvais: avec les quantités employées j'ai obtenu 10 gr. de colorant cristallisé.

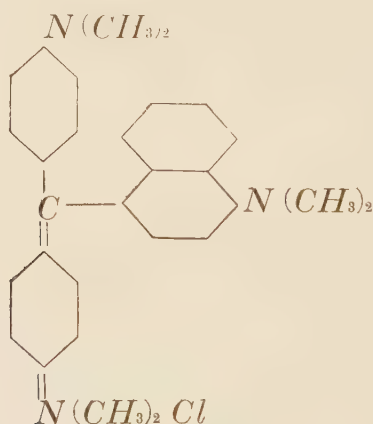
Son analyse a donné :

0,178 gr. de substance ont donné 0,489 gr. d'acide carbonique et 0,115 gr. d'eau ;

0,1765 gr. de substance ont donné, à la température de 21° et à la pression de 742<sup>m</sup>/m, 16,2 centimètres cubes d'azote.

|          | Calculé : | Trouvé : |
|----------|-----------|----------|
| <i>C</i> | 76,06 %   | 75,06 %  |
| <i>H</i> | 6,99 »    | 7,25 »   |
| <i>N</i> | 9,48 »    | 9,51 »   |

On peut lui donner la formule :



l'hexaméthylparatriamidodiphénylnaphtylchlorméthane.

C'est donc le violet cristallisé où, au lieu d'un noyau benzénique, il y a un noyau naphthalique.

## Leucobase.

On dissout le colorant dans l'acide acétique ou chlorhydrique et ajoute de la poudre de zinc en excès. On chauffe au bain-marie jusqu'à décoloration. On filtre, rend alcalin, extrait à l'éther et cristallise de l'alcool absolu. Cette solution montre une fluorescence bleue.

On obtient de magnifiques paillettes incolores, de point de fusion 200-201°.

Cette leucobase ne s'oxyde pas à l'air, à température ordinaire, mais se décompose déjà à 60°.

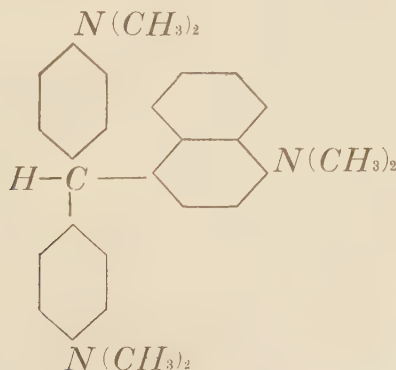
Elle se laisse oxyder en colorant bleu par le bioxyde de plomb ou le chloranile,

Analyse :

0,1245 gr. de substance ont donné 0,375 gr. d'acide carbonique et 0,088 gr. d'eau.

| Calculé : | Trouvé : |
|-----------|----------|
| C 82,27 % | 82,16 %  |
| H 7,80 »  | 7,87 »   |

Sa formule est donc :

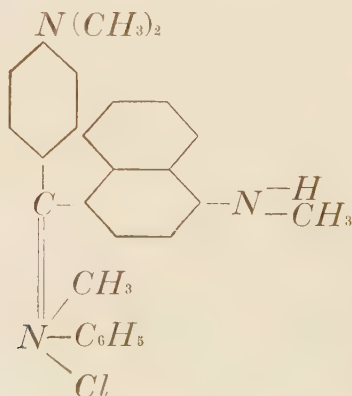


l'hexaméthylparatriamidodiphénylnaphtylméthane.

La condensation de la tétraéthylparadiamidobenzophénone avec la diméthyl- $\alpha$ -naphtylamine donne de même un colorant d'éclat métallique jaunâtre, tirant sur coton mordancé au tannin en bleu. Il ne cristallise pas, on le précipite de l'eau par addition d'acétate de sodium.

### Condensation de la diméthylparaamidobenzométhylanilide avec la monométhyl- $\alpha$ -naphtylamine.

On mélange 10 gr. de la diméthylparaamidobenzométhylanilide avec 6 gr. de méthyl- $\alpha$ -naphtylamine, dans un petit ballon, jusqu'à ce qu'il se forme un sirop épais homogène. On ajoute alors, peu à peu, 8 gr. d'oxychlorure de phosphore. La réaction commence déjà à froid; on chauffe ensuite pendant 2 heures environ au bain-marie. La masse, devenue solide, est pulvérisée. C'est une auramine compliquée de la formule :



elle a une couleur rougeâtre; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, elle teint, sur coton mordancé au tannin, en jaune-brun.

Pour obtenir la cétone mixte, on dissout cette auramine dans l'alcool à chaud et ajoute une solution concentrée de potasse alcoolique, pour la saponifier. La couleur devient plus claire, on filtre alors le chlorure de potassium formé, on ajoute de l'eau et distille à la vapeur d'eau la monométhylaniline. Le résidu est filtré, on le cristallise de l'alcool. Il donne de petits prismes vert foncé. En les recristallisant maintes fois, ils se décolorent peu à peu et forment des cristaux jaune-clair du point de fusion 211-212°.

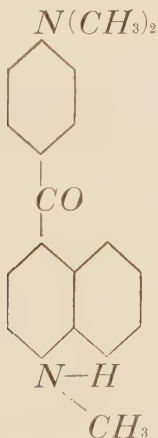
Analyse :

0,209 gr. de substance ont donné 0,607 gr. d'acide carbonique et 0,1255 gr. d'eau;

0,187 gr. de substance ont donné, à la température de 25° et à la pression de 740 <sup>m</sup>/<sub>m</sub>, 16,2 <sup>c</sup>/<sub>m</sub> cubes d'azote.

| Calculé : | Trouvé : |
|-----------|----------|
| C 78,94 % | 78,75 %  |
| H 6,57 »  | 6,57 »   |
| N 9,21 »  | 9,51 »   |

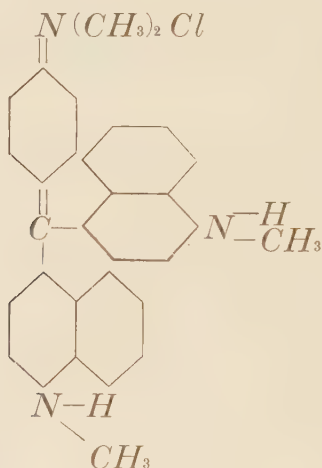
Sa formule est donc :



c'est-à-dire la triméthylparadiamidophénylnaphtylcétone.

Cette cétone, condensée avec la monométhyl- $\alpha$ -naphtylamine en présence d'oxychlorure de phosphore, donne un colorant bleu violacé facilement soluble dans l'eau. On le précipite par l'acétate de sodium. Ce colorant, de même que sa leucobase, ne cristallise pas. Il teint en bleu-violet.

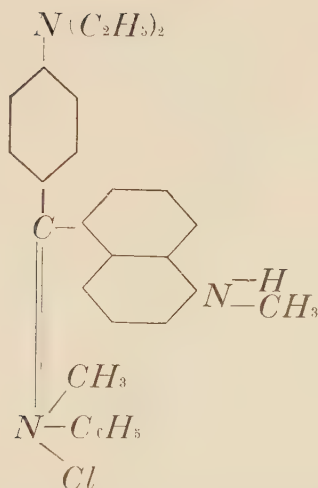
Sa formule est sans doute :



### Condensation de la diéthylparaamidobenzométhylanilide avec la monométhyl- $\alpha$ -naphtylamine.

On chauffe un mélange de 20 gr. de diéthylparaamidobenzométhylanilide, 12 gr. de monométhyl- $\alpha$ -naphtylamine et 17 gr. d'oxychlorure de phosphore, 2 à 3 heures, au bain-marie, jusqu'à solidification.

L'auramine, formée de formule :



se dissout facilement dans l'alcool à chaud. On la saponifie par de la potasse alcoolique concentrée en chauffant une demi-heure au bain-marie. La couleur de la solution devient jaunâtre. On filtre le chlorure de potassium et distille la monométhylaniline à la vapeur d'eau.

Dans le résidu se trouve la cétone à l'état de masse compacte. Cristallisée de l'alcool, elle forme des prismes d'un vert foncé, qui, recristallisés plusieurs fois, donnent de grands cristaux jaunes du point de fusion 149°.

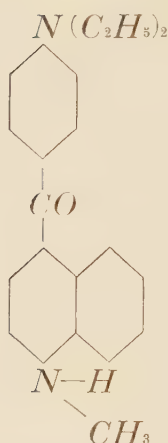
Analyse :

0,1325 gr. de substance ont donné 10,3 <sup>c</sup>/<sub>m</sub> cubes d'azote, à la température de 24° et à la pression de 744 <sup>m</sup>/<sub>m</sub> ;

0,150 gr. de substance ont donné 0,6605 gr. de CO<sub>2</sub> et 0,227 gr. H<sub>2</sub>O.

| Calculé : | Trouvé : |
|-----------|----------|
| C 79,51 % | 79,79 %  |
| H 7,28 »  | 7,34 »   |
| N 8,43 »  | 8,60 »   |

Sa formule est donc :



la diéthylmonométhyldiamidophénylnaphtylcétone.

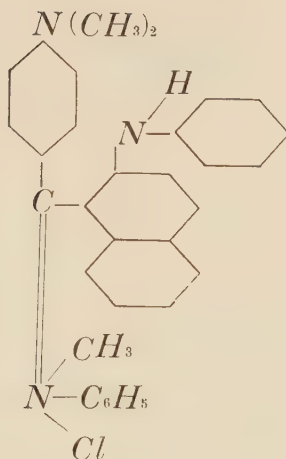
Cette cétone, condensée avec la monométhyl- $\alpha$ -naphtylamine en présence d'oxychlorure de phosphore, donne un colorant bleu amorphe facilement soluble dans l'eau à chaud et dans l'acide acétique. On le précipite de l'eau par le sel marin ou l'acétate de sodium.

Il teint en violet.

### Condensation de la diméthylparaamidobenzométhylanilide avec la $\beta$ -phénylnaphtylamine.

10 gr. de la diméthylparaamidobenzométhylanilide sont mélangés avec 5 gr. de  $\beta$ -phénylnaphtylamine pure, on y ajoute, peu à peu, 8 gr. d'oxychlorure de phosphore. La réaction se passe comme les précédentes, l'auramine formée est plus jaunâtre que les précédentes.

Elle a la formule :



Elle teint, sur soie, en jaune d'or assez solide.

Elle se saponifie de même au bain-marie, par l'action de la potasse alcoolique. On distille ensuite, à la vapeur d'eau, la monométhylaniline et cristallise la cétone de l'alcool, ou mieux du benzène.

Son point de fusion est à  $195^{\circ}$ .

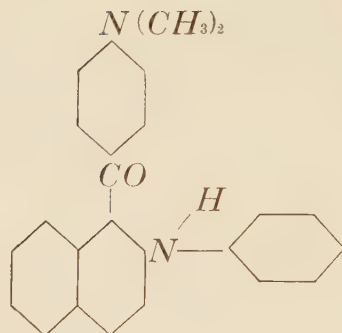
Analyse :

0,201 gr. de substance ont donné 0,603 gr. d'acide carbonique et 0,111 gr. d'eau ;

0,0725 gr. de substance ont donné 5  $\text{cm}^3$  cubes d'azote à  $25^{\circ}$  sous 743  $\text{mm}$  de pression.

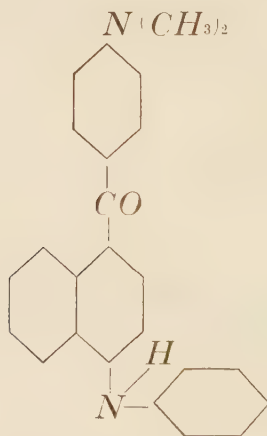
| Calculé : | Trouvé : |
|-----------|----------|
| C 81,96 % | 81,79 %  |
| H 6,01 »  | 6,16 »   |
| N 7,65 »  | 7,54 »   |

Sa formule donne :



$\beta$ -phénylamidonaphtyldiméthilamidophénylecétone.

Cette cétone, condensée avec la dyméthylaniline, donne un colorant tirant, sur coton mordancé au tannin, en vert ; or, il est à remarquer que la condensation de la cétone



avec la diméthylaniline, donne le colorant connu sous le nom de bleu Victoria.

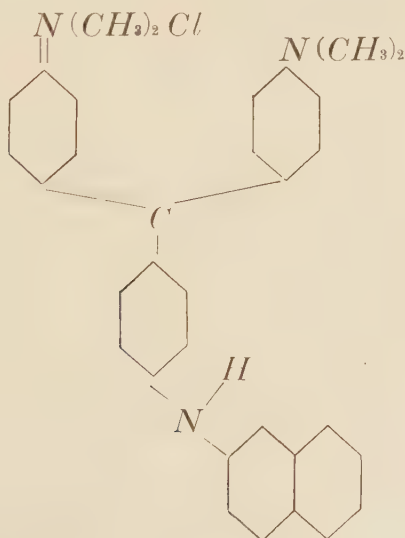
## Condensation de la $\beta$ -phénylnaphtylamine avec la cétone de Michler.

20 gr. de cétone Michler et 16 gr. de  $\beta$ -phénylnaphtylamine sont mélangés, peu à peu, avec 18 gr. d'oxychlorure de phosphore, à température ordinaire, puis au bain-marie pendant 3 heures. On traite alors la cuite par l'eau bouillante, filtre et précipite le colorant par addition d'acétate de sodium. C'est un colorant bleu analogue au bleu patenté; il est facilement soluble dans l'eau à toute température.

Il tire, sur coton mordancé au tannin, en bleu.

Comme le colorant obtenu en condensant la cétone précédente avec la diméthylaniline est vert et que celui-ci devrait lui être identique, il faut en conclure que, dans ce dernier cas, la condensation se fait dans le noyau de benzène.

Nous pouvons donc écrire sa formule :

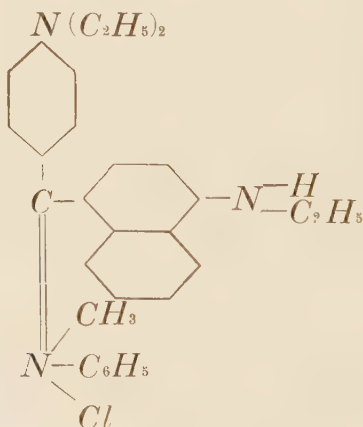


Une autre preuve pour cette formule, c'est que la cétone Michler, condensée avec la  $\beta$ -tolyl- $\alpha$ -naphthylamine, ne donne pas de colorant, mais une auramine diphénylnaphthylméthanique. Dans ce cas, la position para du noyau de benzène étant occupée, la condensation se fait d'après les prévisions.

### Condensation de la dyéthylparaamidobenzométhylanilide avec la monoéthylnaphthylamine.

20 gr. de l'anilide avec la quantité théorique de monoéthylnaphthylamine sont mélangés avec 17 gr. d'oxychlorure de phosphore fraîchement préparé. On laisse d'abord la réaction se faire à froid, puis on chauffe au bain-marie pendant 3 heures environ.

L'auramine qui se forme :



est rougeâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool.

Elle teint en orange.

On la dissout dans l'alcool, ajoute la quantité nécessaire de potasse alcoolique et chauffe, une demi-heure, au bain-

marie, pour achever la saponification. On filtre alors le chlorure de potassium, distille une partie de l'alcool, ajoute de l'eau et on chasse la dyméthylaniline par distillation à la vapeur d'eau.

La cétone se trouve, dans les eaux-mères, à l'état de masse compacte; on la filtre et la cristallise de l'alcool.

Son point de fusion est à  $133^{\circ},5$ .

Analyse :

0,220 gr. de substance ont donné, à la température de  $21^{\circ}$  et à la pression de 746  $\text{m/m}$ , 16,2  $\text{c/m}$  cubes d'azote ;

0,183 gr. de substance ont donné 0,534 gr. de  $\text{CO}_2$  et 0,126 gr.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Calculé :

$C$  79,76  $\%$

$H$  7,51 »

$N$  8,09 »

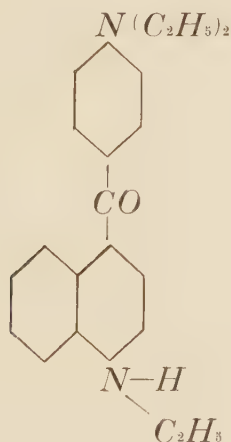
Trouvé :

79,57  $\%$

7,65 »

8,22 »

Sa formule est donc :



triéthylparadiamidophénylnaphtylcétone.

Cette cétone, par cristallisation lente de l'alcool, forme de très beaux cristaux, et j'ai pu observer, avec l'aide de M. J. Beckenkamp, que cette cétone donnait deux modifications différentes, une verte et une jaune. Quant au point de fusion, il est le même pour les deux modifications.

Les cristaux verts se forment les premiers, ils appartiennent au système orthorhombique. Ils sont composés de prismes et d'orthopinacoïdes. Aux sommets, il y a ordinairement une, rarement deux faces de la zone des orthodomes.

L'angle que forme l'orthopinacoïde avec le prisme est d'environ  $42^{\circ},5$ ; l'une des faces du sommet est inclinée de  $56^{\circ},5$  sur l'axe vertical; l'autre, de  $29^{\circ}$  du côté opposé.

Les cristaux jaunes se forment après les verts, ils sont plus allongés suivant l'axe vertical. On retrouve encore ici les mêmes faces. L'angle de l'orthopinacoïde avec le prisme est de  $52^{\circ},5$ ; l'une des faces, au sommet, est inclinée de  $59^{\circ}$  sur la verticale, l'autre de  $53^{\circ}$ .

Pour les cristaux jaunes, les lignes d'extinction sur le prisme forment un angle de  $42^{\circ},5$  avec l'axe vertical; pour les cristaux verts, cet angle est de  $35^{\circ}$ .

Il semblerait donc que la substance est dimorphe.



## RÉSUMÉ

---

Les nouveaux corps décrits dans le précédent travail sont les suivants :

Chlorure de pentaméthyltriamidodiphénylnaphtylméthane.

Le pentaméthylparatriamidodiphénylnaphtylméthane *FP* 201-202°.

L'hexaméthylparatriamidodiphénylnaphtylchlorméthane

L'hexaméthylparatriamidodiphénylnaphtylméthane *FP* 200-201°.

La triméthylparadiamidophénylnaphtylcétone *FP* 211-212°.

La diéthylmonométhylparadiamidophénylnaphtylcétone *FP* 149°.

La  $\beta$ -phénylamidonaphtyldiméthylamidophénylcétone *FP* 195°.

La triéthylparadiamidophénylnaphtylcétone *FP* 133°,5.

---





